



ÖSTERREICHISCHES  
PATENTAMT

⑤② Klasse: 12 E9, 001  
⑤① Int.Cl.: C 08 B 031/04

①⑨ **AT PATENTSCHRIFT**

①① **Nr. 342 079**

⑦③ **Patentinhaber:** ÖSTERREICHISCHE AGRAR-INDUSTRIE GESELLSCHAFT  
M.B.H. IN WIEN (ÖSTERREICH)

⑤④ **Gegenstand:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON STARKEESTERN

⑥① **Zusatz zu Patent Nr.**

⑥② **Ausscheidung aus:**

②② ②① **Angemeldet am:** 1975 04 24, 3142/75

②③ **Ausstellungspriorität:**

③③ ③② ③① **Unionspriorität:**

④② **Beginn der Patentdauer:** 1977 07 15

**Längste mögliche Dauer:**

④⑤ **Ausgegeben am:** 1978 03 10

⑦② **Erfinder:** BERGHOFER EMMERICH DIPL.ING. DR. IN WIEN  
(ÖSTERREICH) .

⑥① **Abhängigkeit:**

⑤⑥ **Druckschriften, die zur Abgrenzung vom Stand der Technik in Betracht gezogen wurden:**  
US-PS 2868780, US-PS 2891947

AT 342079

Normale, unveränderte Stärken sind nur mit Einschränkungen für den Einsatz in der Lebensmittelindustrie geeignet. So verlieren z.B. die Kleister der meisten Stärken nach Einfrieren und anschließendem Auftauen durch Synärese ihr Wasserbindungsvermögen; sie zeigen also keine Gefrier-Taustabilität. Weiters sind die Kleister unveränderter Stärken gegenüber mechanischen Scherkräften - wie sie beim Rühren oder Pumpen auftreten - und gegen niedere pH-Werte nicht widerstandsfähig genug. Man bemüht sich daher schon lange, durch Derivatisierung der Stärken diese Nachteile zu beseitigen.

Die mangelnde Gefrier-Taustabilität von Kleistern kann beispielsweise dadurch behoben werden, daß man die Stärken mit sogenannten monofunktionellen Reagenzien (z.B. Essigsäureanhydrid, Orthophosphat, Propylenoxyd) verestert bzw. veräthert. Auf diese Weise werden Gruppen in das Stärkemolekül eingeführt, die durch die Gleichheit ihrer elektrischen Ladung das Zusammenlagern der Stärkemoleküle beim Einfrieren und Auftauen und damit die Wasserabscheidung verhindern.

Um die Stärkekleister scherbeständig und säurestabil zu machen, verestert bzw. veräthert man die Stärkemoleküle mit bifunktionellen Reagenzien (z.B. Phosphoroxotrichlorid, Adipinsäureanhydrid, Epichlorhydrin). Diese reagieren mit den Hydroxylgruppen zweier verschiedener Stärkemoleküle und bewirken dadurch ihre "Vernetzung" (cross-linking). Bei vernetzten Stärken bleibt die Pastenstruktur des Kleisters auch bei langandauernder Einwirkung von Scherkräften erhalten. Die Säurestabilität wird durch die Vernetzung ebenfalls wesentlich verbessert.

Die Einföhrung von Gruppen mit gleicher elektrischer Ladung in das Stärkemolekül auch die gleichzeitige Vernetzung der Moleküle in einem Verfahrensschritt gelingt aber nur bei Verwendung von Reagenzien von der Natur mehrbasischer, anorganischer (Phosphorsäure) oder organischer Säuren (z.B. Citronen- und Adipinsäure).

Was die Verwendung von Phosphat zur Herstellung von in Lebensmitteln eingesetzten Erzeugnissen betrifft, so werden gelegentlich Bedenken hinsichtlich ihrer ernährungsphysiologischen Unbedenklichkeit geäußert. Eine Veresterung von Stärke mit organischen Säuren erscheint daher, vom gesundheitlichen und lebensmittelrechtlichen Standpunkt aus betrachtet, vorteilhafter.

Üblicherweise werden für die Veresterung von Stärke die organischen Säuren in Form ihrer Anhydride verwendet, wobei unter alkalischen oder sauren Bedingungen gearbeitet wird. Erfolgt die Veresterung in einem alkalischen Milieu, so ist es nicht möglich, einen höheren Substitutionsgrad als 0,04 ohne Verkleisterung der Stärke zu erreichen. Kommt es aber zu einer Verkleisterung, so bereitet die Entfernung des nicht umgesetzten Anhydrids große Schwierigkeiten (US-PS Nr. 2,891,947 (Paschall)).

Bei der Reaktion unter sauren Bedingungen gelingt es zwar, einen höheren Substitutionsgrad ohne Quellung der Stärkekörner zu erreichen, die Stärke wird jedoch bei diesem Verfahren bereits teilweise abgebaut (US-PS Nr. 2,868,780 (Minkema)).

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Stärkeestern organischer Säuren, bei dem Stärke mit einer freien, nichtflüchtigen, organischen Säure vermischt und durch Erhitzen unter trockenen Bedingungen mit dieser verestert wird. Da bei den niedrigen pH-Werten, die beim Vermischen der Stärke mit der freien Säure resultieren, während des Erhitzens nicht nur eine Veresterung sondern ein gleichzeitiger Stärkeabbau eintreten kann, besteht ein wesentliches Kennzeichen des Verfahrens darin, daß der pH-Wert der Stärke-Säure-Mischung durch teilweise Umwandlung der freien Säure in ihr Salz angehoben wird. Dadurch wird ein Stärkeabbau beim Erhitzen vermieden. Es müssen aber noch genügend freie Säuregruppen vorliegen, damit eine Veresterungsreaktion erfolgen kann.

Durch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführte Veresterung werden der Stärke Eigenschaften verliehen (Gefrier-Tau-Stabilität; Scher-, Hitze- und Säurebeständigkeit), die sie besonders für einen Einsatz in der Lebensmittelindustrie prädestinieren.

Was die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft, so ist der erste Schritt die Herstellung der Stärke-Säure-Mischung. Diese kann auf verschiedene Weise erzeugt werden. Erstens besteht die Möglichkeit, die Säure in fester Form mit der Stärke zu vermischen. Um aber eine bessere Durchmischung zu erzielen, wird vorzugsweise so verfahren, daß die betreffende organische Säure in Wasser oder einem andern geeigneten Lösungsmittel gelöst und diese Lösung innig mit der Stärke vermischt wird. Dazu ist im Prinzip jede Vorrichtung geeignet, die einen Mischeffekt bewirkt. Damit, wie schon oben angeführt wurde, ein eventueller Stärkeabbau verhindert wird, kann der pH-Wert der Säurelösung vor dem Zumischen zur Stärke durch teilweise Umwandlung der Säure in ihr Salz mit Alkalien angehoben werden oder es wird gleich das Salz der entsprechenden Säure zur Lösung dazugegeben.

Der pH-Wert der Säurelösung soll dabei vorzugsweise im Bereich zwischen 4,0 bis 6,5 liegen.

Zur Veresterung können alle organischen Säuren herangezogen werden, die einen nicht zu niedrigen Siedepunkt aufweisen. Besonders eignen sich Adipin-, Äpfel-, Bernstein-, Citronen-, Fumar-, Itacon-, Malon-, Milch- und Weinsäure.

Das Verhältnis Stärke zu Säure kann in sehr weiten Grenzen variiert werden. Im allgemeinen hat sich aber ein Gewichtsverhältnis Stärketrockensubstanz zu Säure von 1 : 0,05 bis 1 : 0,4 als am günstigsten er-

wiesen.

Das Verfahren ist für jede Stärke unabhängig von ihrer botanischen Herkunft, sowie für Stärkederivate und modifizierte Stärken geeignet.

Der nächste Schritt ist die Trocknung der Stärke-Säure-Mischung auf einen Wassergehalt zwischen 5 bis 20% bei Temperaturen, die unterhalb der Verkleisterungstemperatur der Stärke liegen.

Anschließend wird das getrocknete Gemisch einer Hitzebehandlung unterzogen, um die Veresterung durchzuführen. Die dabei angewandte Temperatur soll über 80°C und vorzugsweise zwischen 110 und 140°C liegen.

Die Reaktionszeit ist abhängig von der Reaktionstemperatur. Üblicherweise beträgt sie zwischen 1 und 10 h bei 110 bis 140°C.

Die Durchführung der Hitzebehandlung kann in jeder Vorrichtung erfolgen, welche es ermöglicht, die Stärke-Säure-Mischung während der gewünschten Zeit auf einer bestimmten Temperatur zu halten.

Nach dem Erhitzen kann der nichtveresterte Anteil der Säure mit der erforderlichen Menge an Lösungsmittel ausgewaschen werden.

15 Aus dem Waschwasser kann die nicht umgesetzte Säure wieder gewonnen und neuerlich eingesetzt werden. Auf diese Weise wird auch erreicht, daß durch den Produktionsprozeß nur geringfügige Abwasserprobleme auftreten.

Der entstandene Stärkeester wird abschließend auf Luftgleichgewichtsfeuchte getrocknet.

20 Durch die folgenden Beispiele wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erklärt. Die Beispiele limitieren oder beschränken das Verfahren aber in keiner Weise.

Beispiel 1: 39,6 g Citronensäure-Monohydrat wurden in 50 ml Wasser gelöst und der pH-Wert mit 10 n NaOH auf 4,8 gestellt. Diese Lösung wurde mit 207 g (= 180 g TS) Maisstärke in einer Mörsermühle innig vermischt. Das erhaltene Gemisch wurde dann bei 40°C in einem Trockenschrank auf einen Wassergehalt von 10% getrocknet und in einem mit heißem Glycerin beheizten Reaktionsgefäß unter Rühren 4 h bei 120°C 25 erhitzt. Zuletzt wurde der nichtveresterte Anteil der Säure mit Wasser ausgewaschen und das Produkt bei 40°C in einen Trockenschrank wieder auf einen Wassergehalt von 10% getrocknet.

In der Tabelle 1 werden die Eigenschaften des entstandenen Stärkeesters denen der Ausgangsstärke gegenübergestellt.

Tabelle 1

	Maisstärke	Citrat-Maisstärke
Gefrier-Tau-Stabilität	1. Zyklus 45 ml	1. 2. 3. 4. 5. 6. Zyklus 0 0 0 0 5 7 ml
Scherbeständigkeit	19,6%	102,1 %
Säurebeständigkeit	25,0%	47,8 %
Esterartig gebundene Citronensäure		3,27%

30 Beispiel 2: 40 g Itaconsäure wurden in 200 ml Wasser suspendiert und der pH-Wert mit 10 n NaOH auf 5,5 gestellt. Die Säure ging dabei unter Salzbildung in Lösung. Nun wurden 200 g (= 160 g TS) Kartoffelstärke eingetragen und die Suspension in einem Rotationsverdampfer bei 40°C unter Vakuum (Wasserstrahlpumpe) auf einen Wassergehalt von 18% eingedampft. Die erhaltene Mischung wurde anschließend in einem Trockenschrank 150 min bei 130°C erhitzt. Danach wurde die nicht veresterte Itaconsäure mit Wasser 35 gewaschen und der entstandene Stärkeester bei 40°C in einem Trockenschrank auf Luftgleichgewichtsfeuchte getrocknet.

Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften dieses Produktes im Vergleich zur Ausgangsstärke.

Tabelle 2

	Kartoffelstärke	Itaconat-Kartoffelstärke	
Gefrier-Tau-Stabilität	1. Zyklus 47 ml	1. Zyklus 3 ml	2. Zyklus 31 ml
Scherbeständigkeit	38,5%	96,3%	
Säurebeständigkeit	3,1%	36,4%	
Esterartig gebundene Itaconsäure		1,2%	

Beschreibung der Untersuchungsmethoden:

Gefrier-Tau-Test:

Ein 6%iger Stärkekleister wird bei -7°C eingefroren und nach 24 h bei 30°C wieder 2 h lang aufgetaut. Durch Zentrifugieren (1000 g/15 min) wird dann die Wasserabscheidung des Kleisters bestimmt. Dieser Zyklus wird solange wiederholt, bis der Kleister zusammenbricht.

Scherbeständigkeits-test:

Ein 5%iger Stärkekleister (t = 95°C) wird mit einem Blattrührer (1800 Umdr/min) 5 min gerührt. Vorher und nachher wird die Viskosität mit einem Brookfield-Viskosimeter gemessen.

$$10 \quad SB (\%) = \frac{V_n SB \cdot 100}{V_v SB}$$

SB = Scherbeständigkeit in %

V<sub>v</sub>SB = Viskosität vor der Scherbehandlung

V<sub>n</sub>SB = Viskosität nach der Scherbehandlung

Säurestabilität:

15 Die Stärkeprobe wird einmal ohne besondere pH-Einstellung im Brabender-Viskographen untersucht (Ansatz: 25 g Maisstärke-TS/400 ml dest. H<sub>2</sub>O; 15 g Kartoffelstärke-TS/450 ml dest. H<sub>2</sub>O). Bei einem zweiten Ansatz stellt man den pH-Wert mit 2 m Citronensäurelösung auf 3,0 und untersucht diesen ebenfalls im Brabender-Viskographen. Der jeweilige Endpunkt der nach Abkühlen auf 30°C erhaltenen Viskositätskurve wird zur Berechnung der Säurestabilität herangezogen.

$$20 \quad SST (\%) = \frac{EV_3 \cdot 100}{EV}$$

SST = Säurestabilität in %

EV = Viskositätsendwert (Brabender-Einheiten) beim normalen Ansatz

25 EV<sub>3</sub> = Viskositätsendwert (Brabender-Einheiten) bei dem auf pH = 3,0 gestellten Ansatz.

Bestimmung der veresterten Citronensäure und Itaconsäure

Die Citrat- bzw. Itaconat-Stärkeester wurden zuerst mit Kalilauge verseift und die freie Säure nach Fürth-Herrmann (Biochem. Z. 280 [1935], 450) bestimmt.

30 Analog dazu wurden die Stärkeester mit der Hydroxamsäurereaktion (Anal. Chem. 29 [1957], 819 bis 821) untersucht. Der dabei gefundene Gehalt an esterartig gebundener Säure stimmt jeweils mit dem nach der vorher angeführten Methode gefundenen gut überein.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Stärkeestern, dadurch gekennzeichnet, daß Stärke und/oder modifizierte Stärke mit einer freien, nichtflüchtigen, organischen Säure gegebenenfalls unter Zusatz eines ihrer Salze vermischt, die Mischung auf 80 bis 180°C erhitzt und nach erfolgter Veresterung gegebenen-

falls der nichtveresterte Anteil der Säure bzw. deren Salz ausgewaschen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis Stärketrockensubstanz zu Säure vorzugsweise 1 : 0,05 bis 1 : 0,4 beträgt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Stärke-Säure-Mischung  
5 gebildet wird, indem die Säure des Reaktionsgemisches zuerst in einem geeigneten Lösungsmittel, vorzugsweise Wasser, gelöst und dann direkt oder nach teilweiser Neutralisation mit der Stärke innig vermischt und nach erfolgter Trocknung erhitzt wird.

---